

REC'D 07 JAN 2004
WIPO PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 G260TJ	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/12261	国際出願日 (日.月.年) 25.09.2003	優先日 (日.月.年) 30.09.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. D01F9/14 C08L95/00		
出願人 (氏名又は名称) 帝人株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a ☒ 附属書類は全部で 5 ページである。

☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)

☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b ☐ 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎

☐ 第II欄 優先権

☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如

☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

☒ 第VI欄 ある種の引用文献

☐ 第VII欄 国際出願の不備

☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 03.03.2004	国際予備審査報告を作成した日 07.12.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 澤村 茂実	4S 9158
電話番号 03-3581-1101 内線 3474		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

BEST AVAILABLE COPY

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

- ☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。
- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
- ☐ PCT規則12.4にいう国際公開
- ☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に回答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

- ☐ 出願時の国際出願書類
- ☒ 明細書
第 1, 2, 4-12, 15-22 ページ、出願時に提出されたもの
第 3, 13, 14 ページ*、28.10.2004 付で国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ*、_____ 付で国際予備審査機関が受理したもの
- ☒ 請求の範囲
第 2-15, 17-29 項、出願時に提出されたもの
第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
第 1 項*、28.10.2004 付で国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ 項*、_____ 付で国際予備審査機関が受理したもの
- ☒ 図面
第 1-3 図、出願時に提出されたもの
第 _____ ページ/図*、_____ 付で国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ/図*、_____ 付で国際予備審査機関が受理したもの
- ☐ 配列表又は関連するテーブル
配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
- ☒ 請求の範囲 第 16 項
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図
- ☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
- ☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図
- ☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
- ☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT第5条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-15, 17-20, 27-29	有
	請求の範囲	21-26	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-15, 17-20, 27-29	有
	請求の範囲	21-26	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-15, 17-29	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲第1-15, 17-19, 27-29項

文献1には熱可塑性樹脂とフェノール樹脂からなる混合物を紡糸して前駆体繊維を形成し、安定化、熱可塑性樹脂を除去、炭素繊維を製造することが記載されているが、これは炭素前駆体が熱可塑性ではない点で第1項に関する発明と相違する。また文献2にはメゾフェーズピッチのような熱可塑性前駆体と熱可塑性ポリマーを複合紡糸して前駆体繊維を形成し、安定化、熱可塑性樹脂を除去、炭素繊維を製造することが記載されているが、これは混合物の紡糸するのではなく第1項に関する発明と相違するから、第1項に関する発明は新規性を有している。

そして第1項では前駆体繊維等を安定化するにあたって酸素および/またはハロゲンガスを含む安定化処理を行い、その後熱可塑性樹脂を除去することで熱可塑性炭素前駆体の熱分解、融着が無いという効果を奏するから進歩性も有する。

そして第1項を引用する各項に関する発明は同様に新規性、進歩性を有している。

同20項

いずれの文献にも安定化前駆体重畳フィルムを形成し、安定化前駆体重畳フィルムから熱可塑性樹脂を除去して、繊維状炭素前駆体マットを形成し、繊維状炭素前駆体マット、を炭素化、黒鉛化することについては記載がなく、それを示唆する記載もないから第20項に関する発明は新規性、進歩性を有する。

同21-26項

熱可塑性樹脂と、ピッチのような熱可塑性炭素前駆体からなる組成物は文献3, 4に記載されている。文献4では粒径について300μm以下としており、50μm以下も含むし、また任意に調節可能な範囲と解されるから、これらの各項に関する発明は新規性はない。

文献

1. Asao Oya, Naoto Kasahara 'Preparation of thin carbon fibers from phenol-formaldehyde polymer micro-beads dispersed in polyethylene matrix' Carbon 2000, Vol. 38, p1141-1144
2. JP 3-64525 A (東洋紡績株式会社), 1991. 03. 19
3. US 5100937 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 1992. 03. 31
4. JP 62-36465 A (ユニチカ株式会社), 1987. 02. 17

第VI欄 ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP 2003-336230 A (E, X)	28. 11. 2003	26. 06. 2002	15. 03. 2002

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

- (1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性炭素前駆体 1～150 重量部からなる混合物を紡糸もしくは製膜して前駆体繊維もしくはフィルムを形成し、
- 5 (2) 前駆体繊維もしくはフィルムを、酸素および／またはハロゲンガスを含むガスと接触させる安定化処理に付して該前駆体繊維もしくはフィルム中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維もしくはフィルムを形成し、
- (3) 安定化前駆体繊維もしくはフィルムから熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成し、そして
- 10 (4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化して炭素繊維を形成する、
- ことを特徴とする炭素繊維の製造法によって達成される。
- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、
- (1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から
- 15 選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性炭素前駆体 1～150 重量部からなる混合物を溶融押出しにより製膜して前駆体フィルムを形成し、
- (2) 前駆体フィルムを安定化処理に付して該前駆体フィルム中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体フィルムを形成し、
- (3) 安定化前駆体フィルムを複数枚重ね合せて安定化前駆体重畳フィルムを形
- 20 成し、
- (4) 安定化前駆体重畳フィルムから熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体マットを形成し、そして
- (5) 繊維状炭素前駆体マットを炭素化もしくは黒鉛化して炭素繊維マットを形成する、
- 25 ことを特徴とする炭素繊維マットの製造法によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 3 に、熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、アクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱

さて、本発明によれば、工程（１）に関して上記の如く、熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、アクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも１種の熱可塑性炭素前駆体 1～150 重量部からなる繊維状炭素製造用組成物が提供される。

- 5 上記組成物は、前記式（１）を満足する重合体セグメント（e 1）と前記式（２）を満足する重合体セグメント（e 2）の共重合体（E）並びに前記式（３）と（４）を満足するホモポリマー（F）の１種または２種以上を 0.001～20 重量部をさらに含有することができる。

- これらの組成物は、前記熱可塑性樹脂 100 重量部および熱可塑性炭素前駆体
10 1～150 重量部から実質的になるか、あるいはそれらと前記共重合体（E）および／またはホモポリマー（F） 0.001～20 重量部から実質的になることができる。

また、これらの組成物は、好ましくは、

- （i）熱可塑性樹脂のマトリックス中に熱可塑性炭素前駆体が粒状に分散されて
15 あり、そして分散された熱可塑性炭素前駆体の平均相当粒径が 0.01～50 μm の範囲にあり、あるいは

（ii）300℃で３分間保持した後において、分散された熱可塑性炭素前駆体の平均相当粒径が 0.01～50 μm の範囲にあり、あるいは

- （iii）シェアレート 1,000 S^{-1} において熱可塑性樹脂の熔融粘度が熱可塑性炭素前駆体の熔融粘度の 0.5～30 倍となるような温度で熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体を混合して調製されている。
20

次に、本発明の工程（２）では、前駆体繊維もしくはフィルムを安定化処理に付して該前駆体繊維もしくはフィルム中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維もしくはフィルムを形成する。

- 25 熱可塑性炭素前駆体の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された極細炭素繊維を得るために必要な工程であり、これを実施せずに熱可塑性樹脂および共重合体の除去を行った場合、熱可塑性炭素前駆体が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。安定化処理に

- 使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および熱可塑性炭素前駆体への吸着性の点から、また熱可塑性炭素前駆体を低温で速やかに不融化させるという点から酸素および／またはハロゲンガスを含む混合ガスが用いられる。
- 5 ハロゲンガスとしては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、沃素ガスを挙げることができる。これらの中でも臭素ガス、沃素ガスが特に好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、好ましくは50～350℃、より好ましくは80～300℃で、5時間以下、好ましくは2時間以下、所望のガス雰囲気中で処理する。また上記不融化により前駆体繊維もしくはフィルム中に含まれる熱可
- 10 塑性炭素前駆体の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が400℃以上であるのが好ましく、500℃以上であるのがさらに好ましい。

- 次に、本発明の工程（3）では、安定化前駆体繊維もしくはフィルムから熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する。熱可塑性樹脂の除去は熱分解
- 15 もしくは溶媒による溶解により達成され、いずれの方法を取るかは使用する熱可塑性樹脂により決まる。熱分解には、使用される熱可塑性樹脂によって異なるが、ガス雰囲気中で400～600℃、より好ましくは500～600℃の温度が用いられる。ガス雰囲気は、例えばアルゴン、窒素の如き不活性ガスあるいは酸素を含有する酸化性ガス雰囲気であってもよい。また溶媒による溶解には、使用さ
- 20 れる熱可塑性樹脂によって異なり、より溶解性の高い溶媒が使用される。例えばポリカーボネートにおいては塩化メチレンやテトラヒドロフランが好ましく、ポリエチレンにおいてはデカリンやトルエンが好ましい。

- 最後に、本発明の工程（4）では、繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化して炭素繊維を形成する。繊維状炭素前駆体の炭素化もしくは黒鉛化は、それ自
- 25 体公知の方法で行うことができる。例えば繊維状炭素前駆体を不活性ガス雰囲気下で高温処理に付して炭素化もしくは黒鉛化する。使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等が挙げられ、温度は、好ましくは500℃～3,500℃、より好ましくは700℃～3,000℃、特に好ましくは800℃～3,000℃

請求の範囲

1. (補正後) (1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性炭素前駆体 1~150 重量部からなる混合物を紡糸もしくは製膜して前駆体繊維もしくはフィルムを形成し、

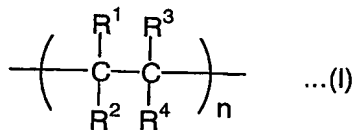
(2) 前駆体繊維もしくはフィルムを、酸素および/またはハロゲンガスを含むガスと接触させる安定化処理に付して該前駆体繊維もしくはフィルム中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維もしくはフィルムを形成し、

(3) 安定化前駆体繊維もしくはフィルムから熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成し、そして

(4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化して炭素繊維を形成する、ことを特徴とする炭素繊維の製造法。

2. 熱可塑性樹脂が陽電子消滅法により測定した 20℃における自由体積の直径が 0.5 nm 以上のものである請求項 1 に記載の方法。

3. 熱可塑性樹脂が下記式 (I)



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互に独立に、水素原子、炭素数 1~15 のアルキル基、炭素数 5~10 のシクロアルキル基、炭素数 6~12 のアリール基または炭素数 7~12 のアラルキル基であり、 n は 20 以上の数である、で表される請求項 1 に記載の方法。

15. 工程(1)において、相当直径1~100 μ mの前駆体繊維または厚み0.1~500 μ mの前駆体フィルムを形成する請求項1に記載の方法。

5 16. (削除)

17. 工程(1)と工程(2)の間で、前駆体繊維もしくはフィルムを延伸する請求項1に記載の方法。

10

18. 工程(3)における熱可塑性樹脂の除去を、400~600 $^{\circ}$ Cの範囲の温度で、熱可塑性樹脂を熱分解させてガス化せしめて行う請求項1に記載の方法。

15 19. 工程(4)における炭素化もしくは黒鉛化を、不活性雰囲気下、700~3,000 $^{\circ}$ Cの範囲の温度で行う請求項1に記載の方法。

20 20. (1) 熱可塑性樹脂100重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性炭素前駆体1~150重量部からなる混合物を溶融押出しにより製膜して前駆体フィルムを形成し、

(2) 前駆体フィルムを安定化処理に付して該前駆体フィルム中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体フィルムを形成し、

(3) 安定化前駆体フィルムを複数枚重ね合せて安定化前駆体重畳フィルムを形成し、

25 (4) 安定化前駆体重畳フィルムから熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体マットを形成し、そして

(5) 繊維状炭素前駆体マットを炭素化もしくは黒鉛化して炭素繊維マットを形成する、